### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

## Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05006
C07C 45/52, 49/17	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 20. August 1992		SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung
(30) Prioritätsdaten: P 41 28 692.8 29. Äugust 1991 (29.08.9	1) <b>I</b>	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELL AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-c seldorf 13 (DE).		
(72) Erfinder: FLECKENSTEIN, Theo; Pfitznerstr: 4010 Hilden (DE). GÖBEL, Gerd; Falkenweg Köln 40 (DE). HABERLANDT, Klaus; All straße 39, D-4100 Duisburg 46 (DE).	6, D-50	0
(54) Title: METHOD OF PRODUCING ACETOL		

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON ACETOL

#### (57) Abstract

The invention concerns a method of producing acetol by the dehydration of glycerin at high temperatures. The method is applicable on an industrial scale and gives high yields and high conversion rates. The invention calls for glycerin to be reacted with a heterogenous hydration/dehydration catalyst, containing an element of the first and/or eighth sub-group of the periodic table, at temperatures between 180 and 400 °C, to give acetol and water.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acctol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen. Als industriell einsetzbares Verfahren mit hohen Ausbeuten und Umsätzen wird vorgeschlagen, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der ersten und/oder achten Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

BB I BE I BF I BF I BF I BF I BF I BF I	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Bunin Brasilien Kanada Zentrale Afrikunische Republik Kongo Schweiz (Sôte d'Ivoire Kamerun Tschechostowakei Deutschland Deutschland Denemark Spanien	FI FR GA GB GR HU IE IT JP KR LI LL MC MG ML	Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien: Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luzemburg Monaco Madugaskar Mali Mongokei	MR MW NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SK SN TD TG UA	Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Neusceland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Slowakischen Republik Senegal Soviet Union Tischad Togo Ukraine Vereinigte Stanten von Amerika
---	--	--	--	---	---

- 1 -

#### Verfahren zum Herstellen von Acetol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen.

Acetol oder Hydroxyaceton wird unter anderem als Reduktionsmittel beim Färben mit Küpenfarbstoffen verwendet (Zeitschrift "textil praxis international" 1989, Seite 737). Es ist ferner ein Ausgangsstoff für Heterocyclensynthesen und kann beispielsweise zum fermentativen Herstellen von R-(-)-1,2-Propandiol verwendet werden (DE 38 30 253 A1).

In technischem Maßstab wird Acetol hauptsächlich durch katalytische Oxidation, ausgehend von 1,2-Propandiol (Chem. Eng. News 43 (1965)) oder durch Dehydrierung von 1,2-Propandiol gewonnen (DE 23 13 957 B).

Wirtschaftlich interessant wäre jedoch auch ein Verfahren, das von Glycerin als Ausgangsstoff ausgeht. Bekannt ist die Dehydratisierung von Glycerin bei Temperaturen zwischen 430 und 450 °C ("Liebigs Annalen der Chemie", 1904, Band 335, Seiten 209 bis 223). Dabei wird Glycerin langsam durch eine mit Bimsstein gefüllte erhitzte Röhre

ş

ď

geleitet. Der Versuch dauert bei einem Einsatz von 250 g Glycerin ungefähr 16 Stunden. Man erhält viel Graphit und ein braungefärbtes Destillat, das Acetol, Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, nicht umgesetztes Glycerin und andere Stoffe enthält. Eine fraktionierte Destillation ist notwendig, um aus dem Reaktionsgemisch wäßriges Acetol bzw. fast wasserfreies Acetol zu gewinnen. Ein solches Verfahren eignet sich nicht für den großtechnischen Einsatz. Nur 73 % des eingesetzten Glycerins werden umgesetzt und nur 7,5 % Acetol findet sich schließlich im Reaktionsgemisch, wie den im Artikel genannten Zahlen entnommen werden kann. Ferner verläuft die Reaktion sehr langsam.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren zu verbessern, so daß es industriell einsetzbar ist und erheblich höhere Ausbeuten und Umsätze ermöglicht. Im Reaktionsgemisch sollen hauptsächlich Acetol und Wasser und nur geringfügige Mengen an Nebenprodukten vorhanden sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

Der Umsatz von Glycerin liegt zwischen 85 und 99,8 % und die Selektivität zu Acetol liegt überraschend hoch zwischen 60 und 85 %. Es werden relativ hohe Raumzeitausbeuten erreicht. Propandiol wird als Zwischenprodukt in kleineren Mengen ebenfalls gebildet. Glycerinoligomere sind nicht nachweisbar. Auch die anderen oben genannten Nachteile des bekannten Verfahrens treten erfindungsgemäß nicht auf.

Umsätze und Selektivität sind besonders hoch, wenn wasserfreies Gly-

cerin eingesetzt wird. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist. Dieses ist aus dem Reaktionsgemisch leicht abtrennbar.

Insbesondere wird vorgeschlagen, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300 °C, insbesondere bei etwa 280 °C durchgeführt wird.

Vorzugsweise enthält der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid. Auch die Verwendung von Kupferchromit, Kupfer-Zinkoxid, Kupfersilikat, Kupfer-Aluminium-oxid oder Kombinationen davon, eventuell mit Promotoren, ist vorteilhaft.

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es interessant, daß das Verfahren bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.

Insbesondere für den industriellen Einsatz ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator als Festbett vorliegt. Der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen liegt dabei zwischen 0,1 und 10  $h^{-1}$ . Die Reaktionstemperatur läßt sich besonders gut steuern und einstellen, wenn das Verfahren in einem Röhrenreaktor durchgeführt wird. Aber auch die Verwendung anderer Reaktionstypen ist möglich.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung werden nichtumgesetztes Glycerin und gegebenfalls der zugegebene kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben. Die Erfindung ist aber nicht auf diese Beispiele beschränkt.

5

水

#### Beispiel 1

Ein Liter Katalysator (Typ Cu-Chromit, 0203T, Tabletten mit 4 mm Durchmesser und Dicke, Produkt der Fa. Engelhard) wurden in ein thermalölbeheiztes Reaktionsrohr aus Stahl eingefüllt, getrocknet und mit 1 % Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 200 °C reduziert. Anschließend wurde der Katalysator unter einem Stickstoffstrom von 0,5 Nm³/h auf 260 °C aufgeheizt. 310 ml wäßriges Glycerin mit 80 Gew.-% Glycerinanteil wurde bei LHSV von 0,25 h-1 mit einer Pumpe über einen Vorerhitzer zudosiert. Der Versuch wurde drucklos, d.h. bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde abgekühlt. Die auskondensierten Bestandteile wurden in einem Abscheider aufgefangen.

Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 13,5 % nicht umgesetztes Glycerin, 30,1 % Acetol, 4,0 % Propandiol, 12,7 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 34 % Wasser.

# Beispiel 2

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Allerdings wurde auf 280 °C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 7,2 % nicht umgesetztes Glycerin, 36,4 % Acetol, 3,6 % Propandiol, 11,5 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 35 % Wasser.

## Beispiel 3

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Aber es wurde 1000 m1/h 80 %iges wäßriges Glycerin zudosiert. Die Analyse ergab in Gew.-%: 9,9 % nicht umgesetztes Glycerin, 24,8 % Acetol, 7,4 % Propandiol, 6,6 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 38 % Wasser.

#### Beispiel 4

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 280 °C aufgeheizt und 1000 ml 80 %iges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab 9,0 % Glycerin, 30,7 % Acetol, 4,8 % Propandiol, 8,7 % nicht identifizierte Komponenten und 38 % Wasser.

#### Beispiel 5

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 300 °C aufgeheizt und 310 ml 80 %iges wäßriges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab in Gew.-%: 0,3 % Glycerin; 18,5 % Acetol; 1,3 % Propandiol; 9,3 % nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten und 41,3 % Wasser.

#### Beispiele 6 bis 11

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5 %iges Glycerin eingesetzt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiele 12 bis 14

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5 %iges Glycerin mit Isopropanol im Gewichtsverhältnis 80 : 20 verdünnt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

- 6 -

Tabelle 1

•						
Einsatz:	Glycerin	(99,5 (	3ew.−%)			
Beispiel	6	7	8	9	10	11
Durchsätze (ml/h) Glycerin	250	800	800	250	250	800
LHSV (1/h)	0,25	0,8	8,0	0,25	0,25	0,8
Reaktions- temperatur (°C)	300	300	280	280	260	260
Zusammens	setzung R	eaktion	sgemisc	h (Gew	<b>%)</b>	
Glycerin	< 0,2	0,6	1,0	0,5	1,7	3,1
Acetol	29,6	38,0	42,8	46,0	47,6	43,6
1,2-Propandiol	1,4	2,5	3,2	2,2	3,6	6,3
Wasser	26,1	25,1	25,4	23,3	23,0	24,4
nicht identifizier te wasserlösliche	- 12,0	8,5	3,9	5,5	5,4	4,4
Komponenten						
Rest	30,7	25,6	23,7	23,5	18,7	18,3

**?** 

à

£

ď

Tabelle 2

Einsatz: Glycerin (80 G	iew%) / i-Propai	101 (20	Gew%)
-------------------------	------------------	---------	-------

Beispiel	12	13	14
Durchsätze (ml/h) Glycerin i-Propanol	250 60	250 60	320 80
LHSV (1/h)	0,25	0,25	0,32
Reaktionstem- peratur (°C)	280	300	300

# Zusammensetzung Reaktionsgemisch (Gew.-%)

Glycerin	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Acetol	53,6	51,1	52,2	
1,2-Propandiol	1,8	1,5	1,4	
i-Propanol	8,1	8,2	9,6	
Wasser	18,4		19,6	
nicht identifizier te wasserlösliche	<b>-</b>		:	•
Komponenten	7,4	8,8	6,4	

10,8

10,8 10,6

Rest

j.

## Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekennzeichnet, daß wasserfreies Glycerin eingesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300 °C, insbesondere bei etwa 280 °C durchgeführt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid enthält.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß es bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Katalysator als Festbett vorliegt und der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen zwischen 0,1 und 10 h-1 liegt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
  d a d u r c h. g e k e n n z e i c h n e t,
  daß nichtumgesetztes Glycerin und gegebenfalls der zugegebene
  kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt
  werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01904

A. CLAS	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.C		1	· .
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPC	
	DS SEARCHED cumentation searched (classification system followed by c	lassification symbols)	
		,	
Int.C			Cala
Documentati	on searched other than minimum documentation to the ex	ent that such documents are included in the	e tields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search t	erms used)
	·		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	-		4.0
Х	US,A,2 036 940 (E.L. HOLMES) 10 November 1933	•	1-8
	see the whole document	-1	·
A	DE,C,850 608 (BASF)		1
٨	24 July 1952		
	see the whole document		_
	·		
}			
		•	
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	ernational filing date or princity
	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the int date and not in conflict with the appi the principle or theory underlying th	ICTION OUR CIRE TO MINTERSON
to be o	f particular relevance document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance: the considered novel or cannot be cons	e claimed invention cannot be
"I." docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alo	ne
special	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other suc-	slep when the document is
means	ent published prior to the international filing date but later than	being obvious to a person skilled in	the art
the pri	ority date claimed	"&" document member of the same pate	<del>,, </del>
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se 14 December 1992 (14.	
18 NO	ovember 1992 (18.11.92)	14 DECEMBEL 1992 (14.	
Name and	mailing address of the ISA/	Authorized officer	
EURO	PEAN PATENT OFFICE		
Facsimile ?	No	Telephone No.	

#### ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. SA 9201904 63557

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2036940		None	6 8 8 8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9
DE-C-850608		None	3 4 7 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
		,	
	•		•
	•		
		•	
		•	
			•
		*• •	
•			
·	•		
		• • •	
		•	
	•		
	•		
			•
	•		

Y So For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

Internationales Aktenzeichen

			Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)6	
	5 CO7C45/52	lassifikation (IPC) oder nach der nationalen 2; CO7C49/17	Klassifikation und der IPC	
O DECLED	CHIERTE SACHGE	RIFTE		
II. RECHE	CHERTE SACHUE	Recherchierter M	Lindestprüfstoff 7	
Klassifikati	ionssytem		Classifikationssymbole	
Int.K1.	. 5	C07C		
		Rocherchierte nicht zum Mindestprüfstoff g unter die recherchierte	ehörende Veröffentlichungen, soweit diese n Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	
III. EINSCI	LAGIGE VEROFFE			
Arto	Kennzeichnung der	Veröffentlichung 11, soweit erforderlich un	er Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. Li
х	US,A,2	036 940 (E.L. HOLMES)		1-8
		ember 1933 as ganze Dokument	·	
]				1
A	DE,C,85	0 608 (BASF)		1.
	24. Jul	1 1952 as ganze Dokument	_	
	siene d			
			• •	
}		•		
# A# VA	water allebone die der	ngegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : n aligemeinen Stand der Technik	"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem i meldedatum oder dem Frioritätsdatum vo	nternationalen An-
l de	<u>finiert, aber nicht als l</u>	besonders bedeutsam anzusehen ist sloch erst am oder nach dem interna-	meldedatum oder dem Prioritätstatum ve ist und mit der Anmeldung nicht kollidie Verständnis des der Erfindung zugrundei	C 300EGE CU CU ACM
tio tio	naien Anneldedatum	ACLOLLEURICUI MOLECU ILL	oder der ihr zugrundellegenden i beorie i	ušešenen izr
79	eifehaft erscheinen zu	eignet ist, einen Prioritätsanspruch Lassen, oder durch die das Veröf- anderen im Racherchenbericht ge-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutu te Erfindung kann nicht als neu oder auf keit berühene betrachtet werden	erfinderischer Tätig-
1 000	nnten Verliffentlichun:	g belegt werden soli oder die aus einem nd angegeben ist (wie ausgeführt)	ave Vestigerijehmen van hernnderer Redeutu	ng; die beanspruch-
*0* V	eröffentlichung, die sie	h auf eine mündliche Offenbarung, isstellung oder andere Maßnahmen	te Erfindung kann nicht als auf erfinderi ruhens betrachtet werden, wenn die Verü einer oder menreren anderen Veröffentlic	hungen dieser Kate-
be	rziebt .		gorie in Verbindung gebracht wird und di einen Fachmann nahellegend ist	ese Verbindung für
tu	eröffentlichung, die voi m, aber nach dem bez cht worden ist	r dem internationalen Anmeldeda- nspruchten Prioritätsdatum veröffent-	"&" Vertiffentlichung, die Mitglied derselben	Patentfamilie ist
IV. BESC	HEINIGUNG			
Datum des	Abschlusses der inter	nationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Reche	chenberichts
	18.NOVE	MBER 1992	1 4. 12. 92	
Internation	nale Recherchenbehörd	6	Unterschrift des bevolimischtigten Bedien	steten
	EUROP	AISCHES PATENTAMT	BONNEVALLE E.I.	•

Familiat PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Jamer 1985)

٤<u>.</u>.

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9201904 SA 63557

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im ohengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18/11/92

Im Recherchenhericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2036940		Keine	
 DE-C-850608	. M & S & S & S & S & E & E & E & E & E & E	Keine	
	. — — = 0	8 d	
		1	
		:	•
	-	į.	
		:	··
	•		
	•		•
	•	1.	
	•		
			•
•	•	T.	
	· ·		•
		•	
. •			
	·		